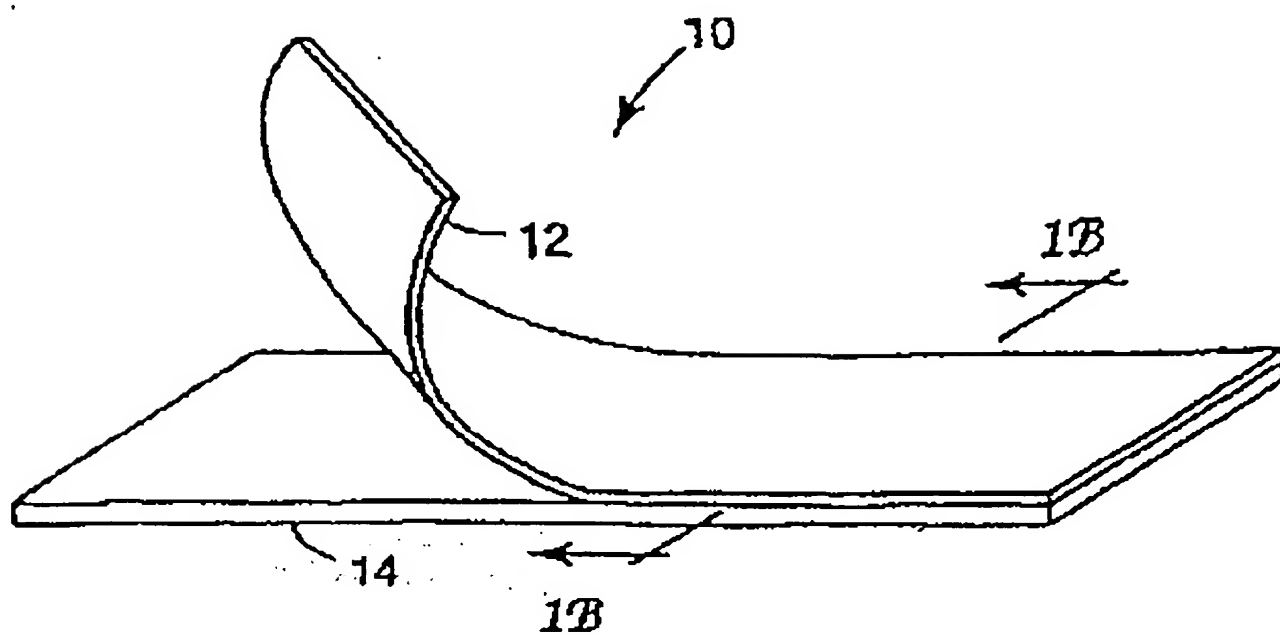


## BEST AVAILABLE COPY

AN: PAT 2000-196208  
TI: Self-adhesive electrochromic electrode, for architectural and vehicle glazing and display devices, comprises a conductive coated glass or plastic substrate, an organic polymeric electrochromic material and an adhesive layer  
PN: DE19834834-A1  
PD: 03.02.2000  
AB: NOVELTY - A self-adhesive electrochromic electrode, comprises a conductive coated glass or plastic substrate, an organic polymeric electrochromic material and an adhesive layer. DETAILED DESCRIPTION - An INDEPENDENT CLAIM is also included for an electrochromic structure comprising the above electrode in combination with a rigid or flexible substrate having an electrically conductive coating and an ion storage layer.; USE - In architectural and vehicle glazing and in display devices (claimed), e.g. for 'smart windows', sunroofs, advertisement displays, placards and sports stadium boundary lines. ADVANTAGE - The electrode employs an easily applied organic polymeric electrochromic layer, which is resistant to crack formation on bending of a flexible substrate, instead of prior art electrochromic metal oxides which are complicated to produce. DESCRIPTION OF DRAWING(S) - The drawing shows an electrochromic structure. Electrochromic structure 10 Electrode foil or strip 12 Flexible substrate 14  
PA: (FARB ) BAYER AG;  
IN: HEUER H W; WEHRMANN R; WEIKARD J;  
FA: DE19834834-A1 03.02.2000; TW490391-A 11.06.2002; WO200008523-A2 17.02.2000; AU9953711-A 28.02.2000; EP1103016-A2 30.05.2001; KR2001053618-A 25.06.2001; JP2002522806-W 23.07.2002;  
CO: AE; AL; AM; AT; AU; AZ; BA; BB; BE; BG; BR; BY; CA; CH; CN; CU; CY; CZ; DE; DK; EA; EE; EP; ES; FI; FR; GB; GD; GE; GH; GM; GR; HR; HU; ID; IE; IL; IN; IS; IT; JP; KE; KG; KP; KR; KZ; LC; LI; LK; LR; LS; LT; LU; LV; MC; MD; MG; MK; MN; MW; MX; NL; NO; NZ; OA; PL; PT; RO; RU; SD; SE; SG; SI; SK; SL; SZ; TJ; TM; TR; TT; TW; UA; UG; US; UZ; VN; WO; YU; ZA; ZW;  
DN: AE; AL; AM; AT; AU; AZ; BA; BB; BG; BR; BY; CA; CH; CN; CU; CZ; DE; DK; EE; ES; FI; GB; GD; GE; GH; GM; HR; HU; ID; IL; IN; IS; JP; KE; KG; KP; KR; KZ; LC; LK; LR; LS; LT; LU; LV; MD; MG; MK; MN; MW; MX; NO; NZ; PL; PT; RO; RU; SD; SE; SG; SI; SK; SL; TJ; TM; TR; TT; UA; UG; US; UZ; VN; YU; ZA; ZW;  
DR: AT; BE; CH; CY; DE; DK; EA; ES; FI; FR; GB; GH; GM; GR; IE; IT; KE; LS; LU; MC; MW; NL; OA; PT; SD; SE; SL; SZ; UG; ZW; LI;  
IC: B32B-005/00; G02F-001/1343; G02F-001/155; G09F-009/30;  
MC: A05-E04E; A05-E05A; A12-E06A; L03-G05C; L03-H05; U14-K02A1; V07-K01A; X22-X05;  
DC: A23; A26; A85; L03; P73; P81; P85; U14; V07; X22;  
FN: 2000196208.gif  
PR: DE1034834 01.08.1998;  
FP: 03.02.2000  
UP: 27.03.2003

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

D12



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 198 34 834 A 1**

⑤① Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**G 02 F 1/155**  
G 09 F 9/30

⑳ Aktenzeichen: 198 34 834.7  
㉔ Anmeldetag: 1. 8. 1998  
㉓ Offenlegungstag: 3. 2. 2000

DE 198 34 834 A 1

㉒① Anmelder:  
Bayer AG, 51373 Leverkusen, DE

㉒② Erfinder:  
Heuer, Helmut Werner, Dipl.-Chem. Dr., 47829  
Krefeld, DE; Wehrmann, Rolf, Dipl.-Chem. Dr.,  
47800 Krefeld, DE; Weikard, Jan, Dipl.-Chem. Dr.,  
50670 Köln, DE

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

⑤④ Selbsthaftende elektrochrome Elektrode und diese enthaltende Anordnungen

⑤⑦ Selbsthaftende elektrochrome Elektrode, die ein elektrisch leitfähig beschichtetes Substrat aus Glas oder Kunststoff, ein elektrochromes, polymeres, organisches Material und eine Haftschrift enthält, sowie elektrochrome Anordnungen, die mit einer derartigen Elektrode ausgerüstet sind.

DE 198 34 834 A 1

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft eine elektrochrome Elektrode, die eine Haftschrift enthält, sowie mit einer derartigen Elektrode ausgestattete elektrochrome Anordnungen und deren Verwendung.

Elektrochrome Materialien verändern ihre Farbe durch Oxidations- und Reduktionsprozesse. In einer elektrochromen Anordnung wird das elektrochrome Material und die ionenspeichernde Gegenelektrode durch einen ionenleitenden Gel-Elektrolyten miteinander verbunden, so daß Ladungstransport zwischen den Schichten stattfinden kann. Die optischen Eigenschaften des elektrochromen Materials ändern sich durch Redoxprozesse, die mit dem Austausch von Ionen, beispielsweise Protonen oder Metallionen wie Lithiumionen, verknüpft sein können. So können die Metallionen aus dem Ionenspeicher unter dem Einfluß eines elektrischen Feldes aus dem Gefüge freigesetzt oder eingelagert werden. Durch Änderung der Polarität des angelegten Feldes läßt sich der Effekt umkehren, wodurch das elektrochrome Material wieder in seinen ursprünglichen optischen Zustand zurückkehrt.

Elektrochrome Haftschriften für elektrochrome Anwendungen auf Basis von anorganischen Metalloxiden, beispielsweise  $\text{WO}_3$ , sind beschrieben in WO 97/40419.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war die Entwicklung von elektrochromen Haftschriften, die anstelle der umständlich herzustellenden elektrochromen Metalloxide leicht aufbringbare organische, polymere elektrochrome Schichten enthalten sollen, die auch bei Biegebeanspruchung auf flexiblen Substraten keine Rißbildung zeigen, wie es bisher bei anorganischen Metalloxid-Schichten der Fall ist.

Es wurde nun gefunden, daß Haftschriften mit einem elektrochromen Polymer, beispielsweise Poly-(3,4-ethylen-dioxy-thiophen), diese Anforderung erfüllen.

Ein Gegenstand der Erfindung ist eine selbsthaltende elektrochrome Elektrode, enthaltend ein elektrisch leitfähig beschichtetes Substrat aus Glas oder aus Kunststoff, das starr oder flexibel ist und als Band oder als Folie ausgeführt sein kann, ein elektrochromes, polymeres, organisches Material sowie eine Haftschrift.

Die elektrochrome Elektrode enthält vorzugsweise auf der Haftschrift eine abziehbare Schutzschicht, die kontinuierlich oder diskontinuierlich ausgebildet sein kann.

Die Haftschrift kann als Einfach- oder Mehrschicht-Konstruktion ausgeführt sein und zeigt klebende oder haftende Eigenschaften unter Umgebungsbedingungen oder entwickelt solche Eigenschaften, beispielsweise durch Anquellen mit Lösungsmittel oder durch den Einfluß von erhöhter Temperatur oder Druck. Die Haftschrift enthält vorzugsweise ein ionenspeicherndes Material.

Ein ionenspeicherndes Material ist ein Material, das eine Mikrostruktur aufweist, die es Ionen, vorzugsweise Protonen oder Metallionen, insbesondere Lithiumionen gestattet, reversibel eingelagert zu werden, wobei die Einlagerung bzw. Auslagerung durch ein angelegtes elektrisches Feld verursacht werden kann.

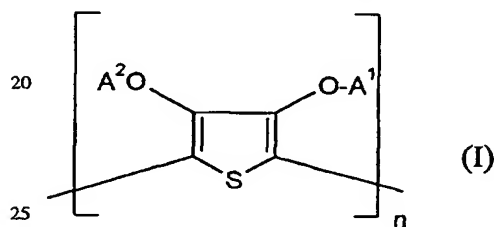
Die Haftschrift kann dabei so beschaffen sein, daß das ionenspeichernde Material entweder selber klebende oder haftende Eigenschaften zeigt, oder daß das ionenspeichernde Material mit einem oder mehreren zusätzlichen Materialien in Form von separaten Schichten oder als Mischung mit dem ionenspeichernden Material kombiniert ist, mit dem Resultat, daß die kombinierte Konstruktion haftende oder klebende Eigenschaften zeigt.

In einem bevorzugten Aufbau ist das ionenspeichernde Material zwischen dem Substrat und der entfernbaren

Schutzschicht angeordnet. In einem anderen bevorzugten Aufbau ist das elektrochrome Material sowie ein ionenleitender polymerer Gel-Elektrolyt zwischen dem Substrat und der entfernbaren Schutzschicht angeordnet. Die Schutzschicht kann dabei jeweils eine Niedrigenergie-Oberfläche darstellen, die sich leicht beziehen läßt ohne die darunter liegende Funktionsschicht zu verletzen. Die Haftschrift ist bevorzugt eine Drucksensitive Schicht, d. h. beim Andrücken auf eine Unterlage soll die Schicht haften.

Der Begriff "elektrochromes Material" so wie er hier verwendet wird, bezieht sich auf ein organisches polymeres Material (vorzugsweise Polydioxythiophen), das reduziert oder oxidiert sein kann und auch eingelagerte Ionen beinhalten kann.

Die Polydioxythiophene sind vorzugsweise kationisch geladen und aus Struktureinheiten der Formel (I)

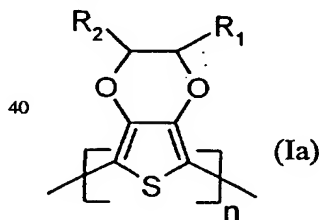


aufgebaut, in der

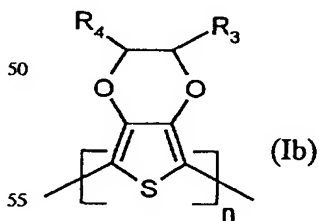
$A^1$  und  $A^2$  unabhängig voneinander für gegebenenfalls substituiertes ( $C_1$ - $C_4$ )-Alkyl stehen oder zusammen gegebenenfalls substituiertes ( $C_1$ - $C_4$ )-Alkylen bilden, und  $n$  für eine ganze Zahl von 2 bis 10.000 vorzugsweise 5 bis 5 000 steht,

und enthalten als Gegenionen vorzugsweise Polyanionen.

Bevorzugte kationische Polydioxythiophene sind aus Struktureinheiten der Formel (Ia) oder (Ib) aufgebaut



(Ia)



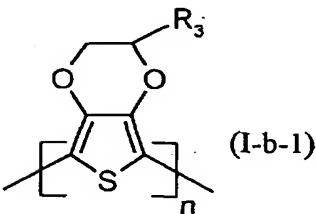
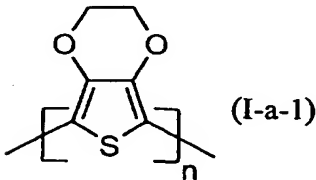
(Ib)

worin

$R_1$  und  $R_2$  unabhängig voneinander für Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes ( $C_1$ - $C_{18}$ )-Alkyl, vorzugsweise ( $C_1$ - $C_{10}$ )-, insbesondere ( $C_1$ - $C_6$ )-Alkyl, ( $C_2$ - $C_{12}$ )-Alkenyl, vorzugsweise ( $C_2$ - $C_8$ )-Alkenyl, ( $C_3$ - $C_7$ )-Cycloalkyl, vorzugsweise Cyclopentyl, Cyclohexyl, ( $C_7$ - $C_{15}$ )-Aralkyl, vorzugsweise Phenyl-( $C_1$ - $C_4$ )-alkyl, ( $C_6$ - $C_{10}$ )-Aryl, vorzugsweise Phenyl, Naphthyl, ( $C_1$ - $C_{18}$ )-Alkyloxy, vorzugsweise ( $C_1$ - $C_{10}$ )-Alkyloxy, beispielsweise Methoxy, Ethoxy, n- oder iso-Propoxy, oder ( $C_2$ - $C_{18}$ )-Alkyloxyester steht und  $R_3$ ,  $R_4$  unabhängig voneinander für Wasserstoff mit mindestens einer Sulfonatgruppe substituiertes ( $C_1$ - $C_{18}$ )-Alkyl,

vorzugsweise ( $C_1-C_{10}$ ), insbesondere ( $C_1-C_6$ )-Alkyl, ( $C_2-C_{12}$ )-Alkenyl, vorzugsweise ( $C_2-C_8$ )-Alkenyl, ( $C_3-C_7$ )-Cycloalkyl, vorzugsweise Cyclopentyl, Cyclohexyl, ( $C_7-C_{15}$ )-Aralkyl, vorzugsweise Phenyl- ( $C_1-C_4$ )-alkyl, ( $C_6-C_{10}$ )-Aryl, vorzugsweise Phenyl, Naphthyl, ( $C_1-C_{18}$ )-Alkyloxy, vorzugsweise ( $C_1-C_{10}$ )-Alkyloxy, beispielsweise Methoxy, Ethoxy, n- oder iso-Propoxy oder ( $C_2-C_{18}$ )-Alkyloxyester steht.  
n für eine Zahl von 2 bis 10.000, vorzugsweise 5 bis 5.000 steht.

Ganz besonders bevorzugt enthält der erfindungsgemäße elektrochrome Deviceaufbau mindestens ein elektrisch leitfähiges, elektrochromes kationisches oder neutrales Polydioxithiophen der Formeln (I-a-1) und/oder (I-b-1)



worin

$R_3$  die obengenannte Bedeutung hat.

n für eine ganze Zahl von 2 bis 10.000, vorzugsweise 5 bis 5.000 steht.

Als Polyanionen dienen die Anionen von polymeren Carbonsäuren, wie Polyacrylsäuren, Polymethacrylsäuren, oder Polymaleinsäuren und polymeren Sulfonsäuren, wie Polystyrolsulfonsäuren und Polyvinylsulfonsäuren. Diese Polycarbon- und -sulfonsäuren können auch Copolymeren von Vinylcarbon- und Vinylsulfonsäuren mit anderen polymerisierbaren Monomeren, wie Acrylsäureestern und Styrol sein.

Besonders bevorzugt ist das Anion der Polystyrolsulfonsäure als Gegenion.

Das Molekulargewicht der die Polyanionen liefernden Polysäuren beträgt vorzugsweise 1.000 bis 2.000.000, besonders bevorzugt 2.000 bis 500.000. Die Polysäuren oder ihre Alkalisalze sind im Handel erhältlich, beispielsweise Polystyrolsulfonsäuren und Polyacrylsäuren, oder aber nach bekannten Verfahren herstellbar (siehe Houben Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd. E 20 Makromolekulare Stoffe, Teil 2, (1987), S. 1141 u.f.).

Anstelle der für die Bildung der Dispersionen aus Polydioxithiophenen und Polyanionen erforderlichen freien Polysäuren, kann man auch Gemische aus Alkalisalzen der Polysäuren und entsprechenden Mengen an Monosäuren einsetzen.

Im Falle der Formel (Ib1) tragen die Polydioxithiophene positive und negative Ladung in der Struktureinheit. Die Herstellung der Polydioxithiophene ist beispielsweise in EP-A 0 440 957 (=US-A 5 300 575) beschrieben.

Die Polydioxithiophene werden durch oxidative Polymerisation erhalten. Dadurch erhalten sie positive Ladungen, die in den Formeln nicht dargestellt sind, da ihre Zahl und ihre Position nicht einwandfrei feststellbar sind.

So kann das elektrochrome Material beispielsweise Poly-(3,4-ethyldioxythiophen) (PEDT), Poly(3,4-ethyldioxythiophen)polystyrolsulfonat (PEDT/PSS) oder die jeweiligen Formen mit eingelagerten Ionen, vorzugsweise Protonen oder Metallionen, insbesondere Lithiumionen, umfassen.

Bevorzugte elektrochrome Elektroden beinhalten als elektrochromes Material ein elektrisch leitfähiges Polymer, vorzugsweise aus der Substanzklasse der Poly(3,4-dioxythiophene).

Eine andere bevorzugte elektrochrome Elektrode beinhaltet Ionenspeichermaterialien, vorzugsweise  $V_2O_5$ ,  $Nb_2O_5$ ,  $Li_xV_2O_5$ ,  $Li_2Nb_2O_5$  oder Nickeloxide. In einer bevorzugten Konstruktion besitzt das elektrochrome oder ionenspeichernde Material selber keine haftende oder klebende Eigenschaft, sondern darauf aufgebrachte ionenleitende polymere Gel-Elektrolyte.

Ein erfindungsgemäß bevorzugte flexibles Substrat stellt das Polyethylenterephthalat (PET) oder Polyethylnaphthalat (PEN) oder flexibles Glas dar, das jeweils mit einer transparenten elektrisch leitfähigen Beschichtung versehen ist. Das flexible Substrat kann dabei auch reflektierend sein. So kann es beispielsweise eine Metallschicht wie Silber als spiegelnde Schicht enthalten. Die transparente elektrisch leitfähige Beschichtung kann aus Indium-Zinn-Oxid (ITO), Zinndioxid ( $SnO_2$ ) oder fluordotiertem Zinndioxid ( $SnO_2:F$ ) sowie aus einem genügend dünnen Metallbelag, beispielsweise Silber, bestehen.

Die Erfindung betrifft auch eine elektrochrome Anordnung, die die erfindungsgemäße selbsthaftende elektrochrome Elektrode enthält. Darin ist ein zweites elektrisch leitfähiges Substrat mit der oben beschriebenen selbsthaftenden Elektrode in Kontakt gebracht.

Bevorzugt kann das zweite elektrisch leitfähige System ein starres Substrat, beispielsweise Glas enthalten, das mit einer transparenten elektrisch leitenden Schicht versehen ist.

Falls die selbsthaftende Elektrode ein elektrochromes Polymer wie PEDT/PSS und einen ionenleitenden polymeren Gel-Elektrolyten beinhaltet, enthält das zweite Substrat bevorzugt ein Ionenspeicher-Material, beispielsweise  $V_2O_5$ ,  $Li_xV_2O_5$  oder ein Nickeloxid. Falls die selbsthaftende Elektrode das Ionenspeicher-Material, beispielsweise  $V_2O_5$ ,  $Li_xV_2O_5$  oder ein Nickeloxid und einen polymeren Gel-Elektrolyten beinhaltet, enthält das zweite Substrat bevorzugt das elektrochrome Polymer, beispielsweise PEDT/PSS.

In einer bevorzugten Ausführungsform betrifft die Erfindung eine elektrochrome Anordnung, die ein polymeres elektrochromes Material, vorzugsweise aus der Substanzklasse der Poly-(3,4-ethyldioxythiophene), und ein ioneneinlagerndes Ionenspeichermaterial beinhaltet, die durch eine ionenleitende polymere Gel-Elektrolytschicht voneinander getrennt sind, wobei ein Substrat aus Glas, das zweite aus flexiblem Kunststoff oder umgekehrt sowie beide Substrate aus Kunststoff sein können. Der polymere, ionenleitende Gel-Elektrolyt übernimmt dabei bevorzugt die Funktion der Haft- oder Klebeschicht.

In einer weiteren Ausführungsform betrifft die Erfindung eine Verglasungseinheit, die

a) eine elektrochrome Anordnung enthält, die aus einer elektrochromen Schicht zwischen zwei elektrisch leitfähigen Substraten aufgebaut ist, wobei eines von beiden Substraten starr und transparent und das zweite flexibel und transparent ist oder

b) eine elektrochrome Anordnung enthält, die aus einer elektrochromen Schicht zwischen zwei flexiblen und transparenten elektrisch leitfähigen Substraten aufgebaut ist und als gegebenenfalls verkapseltes Folien-

verbundsystem zwischen starren oder flexiblen transparenten Substraten eingebettet sein kann oder

c) eine elektrochrome Anordnung gemäß a) oder b) enthält und zusätzlich ein weiteres drittes Substrat enthält, das sowohl zum ersten als auch zum zweiten Substrat keinen direkten Kontakt hat, sondern durch eine Gasschicht oder Vakuum getrennt ist, um eine Wärmeübergangsbarriere zu bilden.

In allen Fällen a), b) und c) beinhaltet die elektrochrome Anordnung ein organisches polymeres elektrochromes Material vorzugsweise aus der Substanzklasse der Poly-(3,4-dioxythiophene), insbesondere der Poly(3,4-ethyldioxythiophene), ein ioneneinlagerndes Ionenspeichermaterial und einen ionenleitenden polymeren Gel-Elektrolyten, der die ersten beiden Materialien voneinander trennt. Dabei übernimmt der Gel-Elektrolyt bevorzugt auch die Funktion der Haft- oder Klebeschicht.

Flexible Klebebänder, Folien etc. wie sie in der elektrochromen Anordnung gemäß der vorliegenden Erfindung eingesetzt werden, bieten eine Vielzahl von Vorteilen gegenüber bestehenden Systemen in Bezug auf die Fertigung von kompletten elektrochromen Anordnungen. So können die flexiblen Bänder oder Folien in Form von Rollen geliefert und vor Ort auf das gewünschte Maß konfektioniert werden, beispielsweise durch Schneiden. Außerdem bietet das, vorliegende Konzept die Möglichkeit der Herstellung von großflächigen Anordnungen, beispielsweise für elektrochrome Fenster im Architektur- oder Automobilbereich ("smart windows").

Fig. 1A stellt eine elektrochrome Anordnung 10 dar, die aus einem starren und einem flexiblen Substrat gebildet wird, die teilweise voneinander getrennt sind. Die eigentlichen elektrochromen Funktionsschichten sind hierbei nicht näher eingezeichnet.

Fig. 1B stellt einen vergrößerten Querschnitt durch die Gesamtkonstruktion der elektrochromen Anordnung 10 mit allen notwendigen Schichten dar.

Die Abbildung stellt ein Band oder Folie 12 auf einem flexiblen Substrat 16 mit einer transparenten elektrisch leitfähigen Schicht 18 dar, wobei 20 das Ionenspeichermaterial und 22 den ionenleitenden Gel-Elektrolyten zeigt. Das flexible Substrat 16 ist dabei bevorzugt PET, PEN oder flexibles Glas. Der transparente elektrische Leiter 18 ist bevorzugt Indium-Zinn-Oxid (ITO), Zinndioxid ( $\text{SnO}_2$ ), fluor-dotiertes Zinndioxid ( $\text{SnO}_2:\text{F}$ ) oder ein Metall, beispielsweise Silber. Flexible Substrate dieser Art mit leitfähiger Beschichtung sind bekannt und teilweise kommerziell erhältlich.

Das Ionenspeichermaterial 20 ist ein ionen-interkalierendes Material, das Ionen, vorzugsweise Protonen oder Metallionen, insbesondere Lithiumionen, speichern und durch Anlegen eines elektrischen Potentials wieder freisetzen kann. Geeignete Ionenspeichermaterialien für diesen Zweck bestehen in Vanadium- oder Nioboxid-Verbindungen bzw. in Mischungen daraus, oder in Nickeloxiden.

Bevorzugt eingesetzt wird hierbei  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  oder Nickeloxid. Als ionenleitenden Gel-Elektrolyten 22 verwendet man bevorzugt einen Polymer-Elektrolyten, der die Eigenschaft hat, auf Druck haftend oder klebend zu wirken.

Der Elektrolyt 22 dient neben dem Ionentransport auch der Haftung des Bandes oder der Folie 12 auf dem starren Substrat 14. Er leitet bevorzugt Metallionen zwischen dem Ionenspeichermaterial 20 und dem elektrochromen Polymermaterial 28 hin und her, je nach der Polarität der angelegten elektrischen Spannung. Dünne Barrierschichten die in Fig. 1B nicht dargestellt sind, können den Elektrolyten 22 vom Ionenspeichermaterial 20 trennen und dadurch die Lebensdauer der elektrochromen Anordnung erhöhen. Als

Beispiel für eine geeignete Barrierschicht kommt Nioboxid in Frage.

Ein ganz besonders bevorzugtes Basis-Material für den Gel-Elektrolyten 22 ist das vernetzte Polymerisationsprodukt von Lithiumionen-leitenden Monomeren, Oligomeren oder Polymeren. Ganz besonders bevorzugt ist hierbei die Photovernetzung bei Einwirkung von Licht. Das Polymer kann mit Lösungsmittel, ganz besonders bevorzugt Propylencarbonat, angequollen sein, wobei auch nach der Vernetzung eine Benetzung der Oberfläche mit Lösungsmittel zur besseren Haftung erfolgen kann. Das Elektrolytensystem kann bereits bei der Vernetzung Metallionen, ganz besonders bevorzugt Lithiumionen, enthalten. Das starre oder flexible Substrat 14, ganz besonders bevorzugt auf Basis von Glas, Polycarbonat oder PET als 24 beinhaltet eine elektrisch leitfähige Schicht 26, sowie das polymere elektrochrome Material 28, besonders bevorzugt Poly-(3,4-ethyldioxythiophen).

Die optischen Eigenschaften des elektrochromen Materials 28 lassen sich durch Anlegen einer elektrischen Spannung an die Schichten 18 und 26, sowie durch Änderung der Polarität verändern.

Als elektrochromes Material 28 kommt ganz besonders bevorzugt das Poly-(3,4-ethyldioxythiophen)-polystyrolsulfonat PEDT/PSS in Frage. Eine wässrige Dispersion dieses Materials ist als Baytron P® (Fa. Bayer AG, Leverkusen) erhältlich.

Fig. 2B zeigt schematisch das Herstellungsverfahren einer elektrochromen Anordnung unter Verwendung der erfindungsgemäßen haftenden Bänder oder Folien. Das Band 30 besteht aus einem flexiblen Substrat 32, das mit einer transparenten elektrisch leitfähigen Schicht 34, einem Ionenspeichermaterial 36, einer dünnen Barrierschicht 38 und einem auf Druck haftendem oder klebendem polymeren ionenleitenden Gel-Elektrolyten 40 versehen ist. Die abziehbare Schutzschicht 42 schützt die Oberfläche der haftenden Elektrolyt-Schicht 40 und wird vor der Laminierung des Bandes 30 auf ein flexibles oder starres Substrat 44 abgezogen. Das Substrat 46 kann dabei Glas oder Kunststoff darstellen und starr oder flexibel sein. Das Substrat 44 ist mit einer elektrisch leitfähigen Beschichtung 48 versehen, die auch spiegelnd sein kann, sowie mit einer polymeren elektrochromen Schicht 50.

Ein zweiter Aufbau einer erfindungsgemäßen elektrochromen Anordnung ist in Fig. 2A dargestellt. Das Band 52 besteht aus einem flexiblen Substrat 54 mit einer elektrisch leitfähigen Beschichtung 56, dem elektrochromen Polymermaterial 58 und der auf Druck haftenden oder klebenden polymeren ionenleitenden Gel-Elektrolytschicht 60. Letztere wird von der abziehbaren Schutzschicht 62 vor Verletzung geschützt, die vor dem Laminieren auf das Substrat 64 abgezogen wird. Das Substrat 64 besteht aus einem flexiblen oder starren Glas- oder Kunststoffsubstrat 66, das mit einer elektrisch leitfähigen Schicht 68, die auch spiegelnd sein kann, versehen ist, einem Ionenspeichermaterial 70 und einer Barrierschicht 72.

Die Ionenspeicherschicht sowie das elektrochrome Polymermaterial können auf die jeweiligen Substrate mit bekannten Techniken aufgebracht werden, beispielsweise durch Gießen und anschließende Temperung oder im Falle des Ionenspeichers auch durch Aufdampfen, Aufputzen oder elektrochemisch. Zur Herstellung der Ionenspeicherschicht sei auf DE-A 198 10 931 verwiesen. Zur Herstellung der elektrochromen Schicht sei auf DE-A 198 10 932 verwiesen.

Der Polymer-Elektrolyt kann auf die Oberfläche des Bandes in Form von Licht-polymerisierbaren Monomeren oder in Form von Präpolymeren beschichtet werden, wobei das



Band danach auf das zweite Substrat vorzugsweise auflaminiert wird und anschließend die Vernetzung mit Licht erfolgt. Die Vernetzungsreaktion kann jedoch auch vor dem Auflaminieren erfolgen. Man kann den Elektrolyt jedoch auch in Form eines haftenden oder klebenden Polymersystems mittels bekannter konventioneller Methoden, wie Gießen oder Aufcoatern, beispielsweise Roll-coating, auf die Oberfläche des Bandes aufbringen. Danach kann das Band auf das zweite Substrat auflaminiert werden.

Die elektrochrome Anordnung, die nach obengenannten Methoden gefertigt wird, kann auch in eine Verglasungseinheit gemäß Fig. 3 integriert werden. Die Verglasungseinheit 80 ist dadurch ausgezeichnet, daß sie aus einem Paar starrer transparenter Substrate, beispielsweise Glas oder Kunststoff, 82 und 84 besteht, die mittels des Distanzhalters 86 zueinander auf Abstand gehalten werden. Die Lücke zwischen den Substraten 82 und 84 definiert eine thermische Barriere, die die Isolationseigenschaften der Verglasungseinheit ausmacht. Eines der beiden Substrate ist mit einer transparenten elektrisch leitfähigen Schicht 88 versehen und ist Teil der elektrochromen Anordnung, dadurch gekennzeichnet, daß es das elektrochrome Polymermaterial 90 (z. B. Poly-(3,4-ethyldioxythiophen) und das Ionenspeichermaterial 94 (z. B.  $V_2O_5$ ,  $Nb_2O_5$  oder Nickeloxid) enthält, die beide durch die polymere Gel-Elektrolytschicht 92 voneinander getrennt sind. Ein Substrat 98 das flexibel sein kann und mit einer transparenten elektrisch leitfähigen Beschichtung 96 versehen ist, steht in Kontakt zum Ionenspeichermaterial 94 und vervollständigt den kompletten elektrochromen Aufbau. In der Verwendung ist die elektrochrome Anordnung mittels bekannter Kontaktiermaßnahmen an den leitfähigen Schichten 88 und 96 mit einer Spannungsquelle verbunden.

Die Verglasungseinheit, die auch aus gekrümmten Substraten 84 und 82 bestehen kann, kann auch so ausgeführt sein, daß das Substrat 98 flexibel ist und der Spalt zwischen den Substraten 84 und 82 so gering ist, daß kein Hohlraum entsteht. Vielmehr kann das Substrat 98 auch in Kontakt mit dem Substrat 82 stehen.

Die Herstellung der Verglasungseinheit 80 wird beispielsweise nach der oben beschriebenen Methode durchgeführt. Dabei bringt man das elektrochrome Polymer 90 auf die leitfähige Seite 88 des Substrates 84 auf und laminiert dann das Band, das das Substrat 98, die transparente Leitschicht 96, das Ionenspeichermaterial 94 und den polymeren Gel-Elektrolyten 92 umfaßt, auf die elektrochrome Polymerschicht auf. Alternativ kann der polymere Gel-Elektrolyt auch auf die elektrochrome Polymerschicht aufgebracht werden und wäre damit nicht Bestandteil des Bandes. In wieder einer anderen Variante, kann das elektrochrome Polymermaterial auch Bestandteil des Bandes sein anstelle des Ionenspeichermaterials.

Die erfindungsgemäße selbsthaftende Elektrode kann verwendet werden zum Aufbau einer elektrochromen Anordnung in der

- Architekturverglasung "smart-windows", Sonnendächer,
- Verglasung im mobilen Bereich, beispielsweise im Automobilbereich bei Sonnendächern, abdunkelbaren Scheiben im Front-, Heck- und Seitenbereich, Sicherheitsverbundglassystemen,
- Anzeigen, beispielsweise für Werbemittel, Plakate,
- variabel gestaltbaren Spielfeldbegrenzungslinien in Sporthallen.

Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele näher erläutert.

## Beispiele

### Beispiel 1

#### Herstellung einer Ionenspeicherschicht ( $V_2O_5$ )

##### a) Herstellung einer Sol-Lösung zur Erzeugung der Ionenspeicherschicht

2,5 g Ammoniumvanadat  $NH_4(VO_3)$  werden in 25 g Wasser gelöst und 37,5 g des Ionenaustauschers Lewatit S100 (Fa. Bayer AG, Leverkusen, Deutschland) hinzugegeben. Anschließend wird 10 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Unter schnellem Rühren gibt man anschließend nochmals 475 g Wasser hinzu und rührt 10 Minuten nach. Die Mischung wird abfiltriert und die erhaltene Lösung 24 Stunden bei Raumtemperatur zur Alterung stehengelassen. Schließlich wird 0,25 g des Benetzungsmittels Fluortensid® FT 248 (Fa. Bayer AG, Leverkusen) hinzugegeben. Diese Lösung ist gebrauchsfertig.

##### b) Gelprozess

Die Lösung aus Beispiel 1a) wird auf die leitfähige Seite von Indium-/Zinnoxidbeschichtetem Polyethylenterephthalat (ITO-PET) aufgebracht und mit der Lackschleuder eine gleichmäßige Schicht des Sols erzeugt (10 sec. bei 1000 U/min). Anschließend tempert man 24 Stunden bei 60°C. Die Schichtdickenmessung mit dem Profilometer ergab 10 bis 20 nm.

### Beispiel 2

#### Bau eines elektrochromen Foliensystems

Aufbringen eines elektrochromen Polymers auf ein ITO-PET-Substrat:

Das Polymer Baytron P (wäßrige Dispersion des leitfähigen Polymers PEDT/PSS, Polyethylendioxythiophen-polystyrolsulfonat, Fa. Bayer AG, Leverkusen) wird aus wäßriger Lösung mit einer Lackschleuder 4 mal mit je 15 Sekunden bei einer Umdrehungsgeschwindigkeit von 1500 U/min auf die elektrisch leitfähige Seite einer ITO-PET-Folie aufgebracht. Während des Aufbringens wird mittels eines Föns das Lösemittel abgedampft.

Man erhält einen durchsichtigen, nur ganz leicht bläulich gefärbten Polymerfilm. Eine Messung der Schichtdicke mit einem Profilometer ergab einen Wert von 0,6 µm.

#### Herstellung eines Gel-Elektrolyten

7,7 g des ungesättigten aliphatischen Urethanacrylats Roskydal® UA VP LS 2258 (Fa. Bayer AG) wird zusammen mit 0,1925 g (2,5 Gew.-%) Photoinitiator Darocure 1173 der Fa. Merck, Darmstadt und 0,3 g (3 Gew.-%) Lithium-Trifluormethansulfonat der Fa. Aldrich in 2 g trockenem 1,2-Propylencarbonat der Fa. Aldrich vermischt. Diese Abmischung ist gießfähig und kann photochemisch vernetzt werden, wodurch ein nicht mehr fließfähiger Gel-Elektrolyt hergestellt werden kann.

#### Herstellung der Gel-Elektrolyt-Schicht

Der noch unvernetzte Gel-Elektrolyt wird auf die Ionenspeicherschicht aus Beispiel 1 mit einer Naßfilmdicke von 200 µm aufgebracht und mit der elektrochromen PEDT-Schicht aus Beispiel 2 in Kontakt gebracht. Dieser Verbund wird mit einer Bandlaufgeschwindigkeit von 20 m/min un-

ter einem UV-Strahlen (IST-Strahler) hinwegbefördert. Dadurch wird der Gel-Elektrolyt vernetzt. Man erhält ein Foliensystem, welches einen nicht mehr fließenden Gel-Elektrolyten enthält und transparent ist.

Dieses elektrochrome Foliensystem wird in Beispiel 3 näher untersucht. 5

#### Beispiel 3

##### Funktionstest am elektrochromen Foliensystem 10

Die elektrochrome Zelle aus Beispiel 2 wird jeweils an den ITO-Schichten mit 2,0 V Gleichspannung kurze Zeit kontaktiert, bevor man dann die Polarität der elektrischen Ansteuerung ändert. Man erreicht dadurch ein zyklenmäßiges Ein- und Entfärben der Zelle. Dabei beobachtet man gleichzeitig die zeitliche Änderung der Transmission durch die Zelle. 15

#### Beispiel 4 20

##### Delaminieren des Schichtverbundes

Die elektrochrome Elektrode mit PEDT im Schichtverbund aus Beispiel 2 wird samt des ITO-PET-Substrates vorsichtig von der ausgehärteten Gel-Elektrolytschicht abgezogen. Zurück bleibt nach dem Delaminieren die Elektrode mit der Ionenspeicherschicht, die mit der Gel-Elektrolytschicht überzogen ist. 25

#### Beispiel 5 30

##### Laminieren des Schichtverbundes

Die beiden Elektrodenseiten (ITO-PET/ $V_2O_5$ /Gel-Elektrolyt und PEDT/ITO-PET) werden zusammengefügt, wobei ein leichter Druck mit einem balligen Körper ausreicht, um den erneuten Kontakt zwischen der Gel-Elektrolyt- und der PEDT-Schicht herzustellen. Analog zu Beispiel 3 wird der Schichtverbund kontaktiert und die Transmission durch den Verbund gemessen (siehe Fig. 4). 35 40

#### Patentansprüche

1. Selbsthaftende elektrochrome Elektrode, enthaltend ein elektrisch leitfähig beschichtetes Substrat aus Glas oder Kunststoff, ein elektrochromes, polymeres, organisches Material sowie eine Haftschrift. 45
2. Elektrode gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Substrat flexibel ist. 50
3. Elektrode gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als flexibles Substrat Polyethylenterephthalat (PET), Polyethylennaphthylat (PEN) oder flexibles Glas enthalten ist, das mit Indium-Zinn-Oxid, Zinndioxid, Fluordotiertem Zinndioxid oder mit einem Metall leitfähig beschichtet ist. 55
4. Elektrode gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Haftschrift aus einem ionenleitenden polymeren Gel-Elektrolyten besteht.
5. Elektrode gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das elektrochrome Material ein elektrisch leitfähiger Polymer ist. 60
6. Elektrode gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das elektrochrome Material Poly(3,4-ethylenedioxythiophen) ist. 65
7. Elektrode gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß auf der Haftschrift zusätzlich eine Schutzschicht angebracht ist.

8. Elektrode gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie in Form eines Bandes oder einer Folie ausgebildet ist.

9. Elektrochrome Anordnung, enthaltend die Elektrode gemäß Anspruch 1 in Kombination mit einem starren oder flexiblen Substrat, das eine elektrisch leitfähige Beschichtung und eine Ionenspeicherschicht enthält.

10. Verwendung der Anordnung gemäß Anspruch 9 in der Architekturverglasung.

11. Verwendung der Anordnung gemäß Anspruch 9 in Fahrzeugscheiben.

12. Verwendung der Anordnung gemäß Anspruch 9 in Anzeigevorrichtungen.

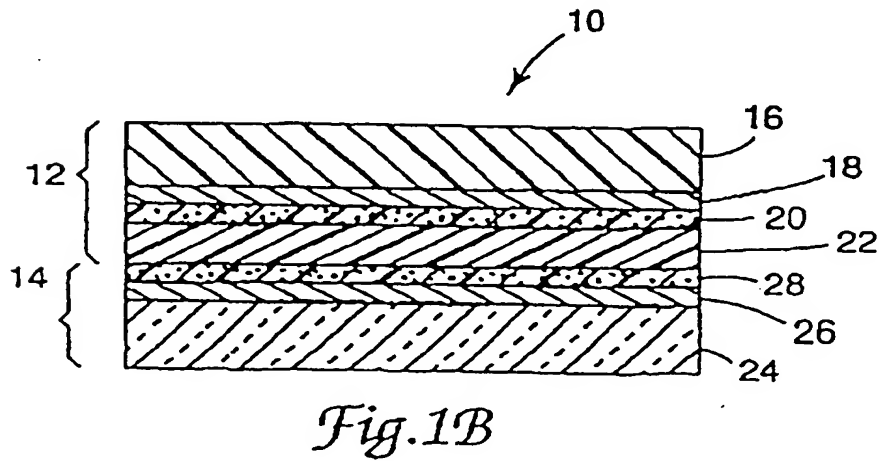
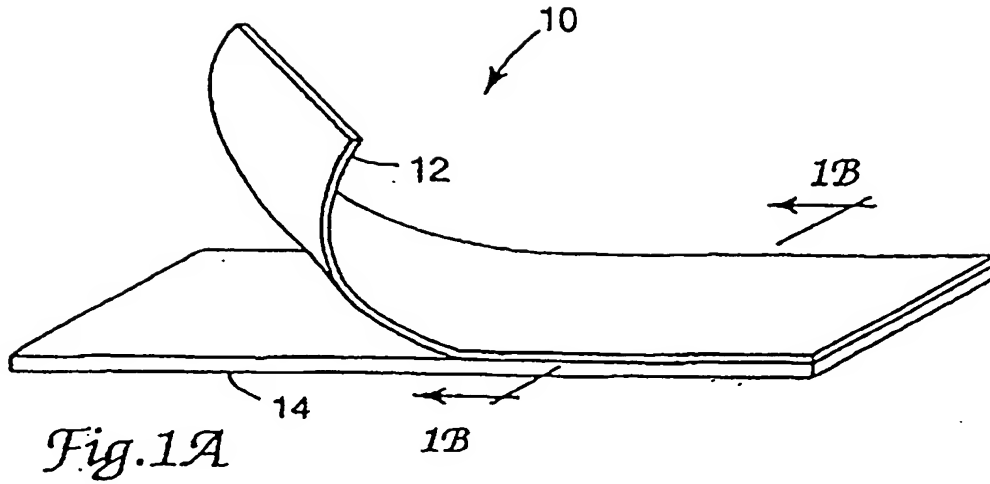
---

Hierzu 3 Seite(n) Zeichnungen

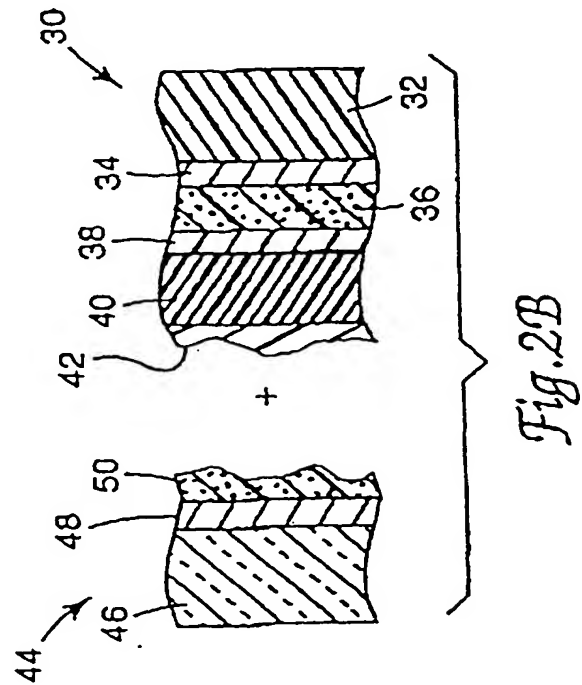
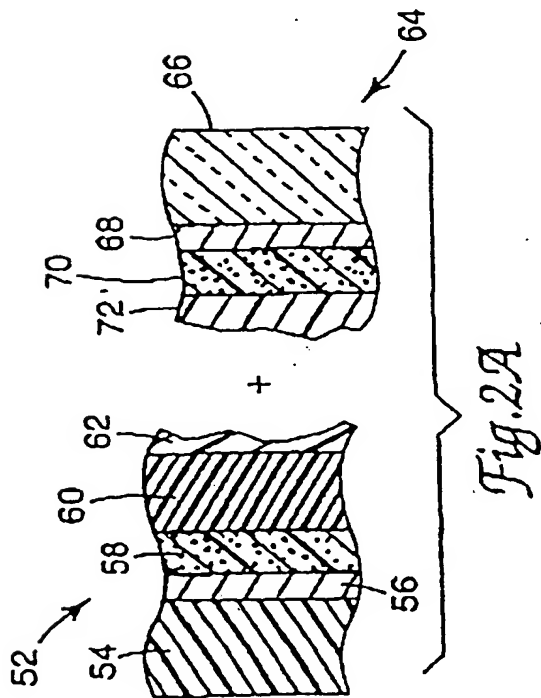
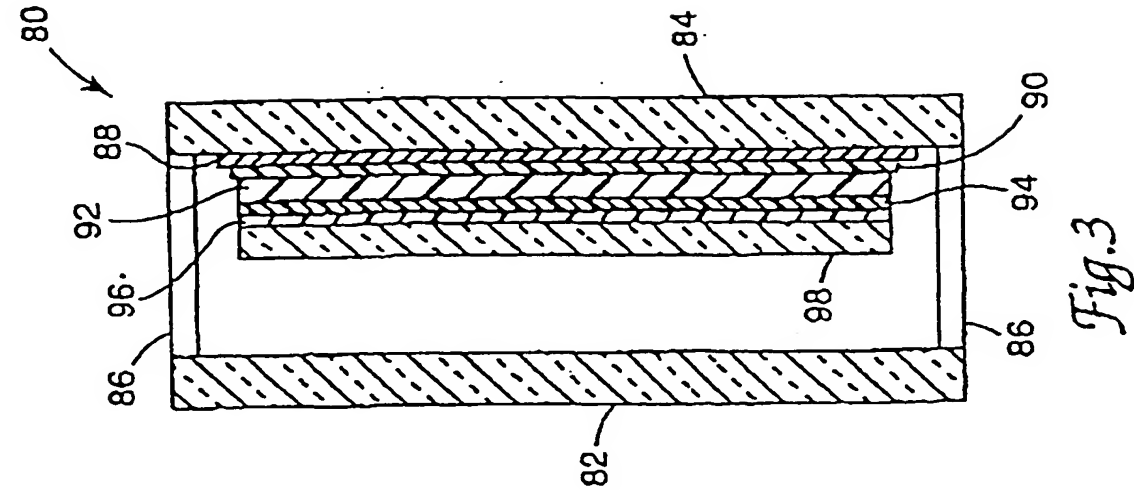
---

- Leerseite -

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



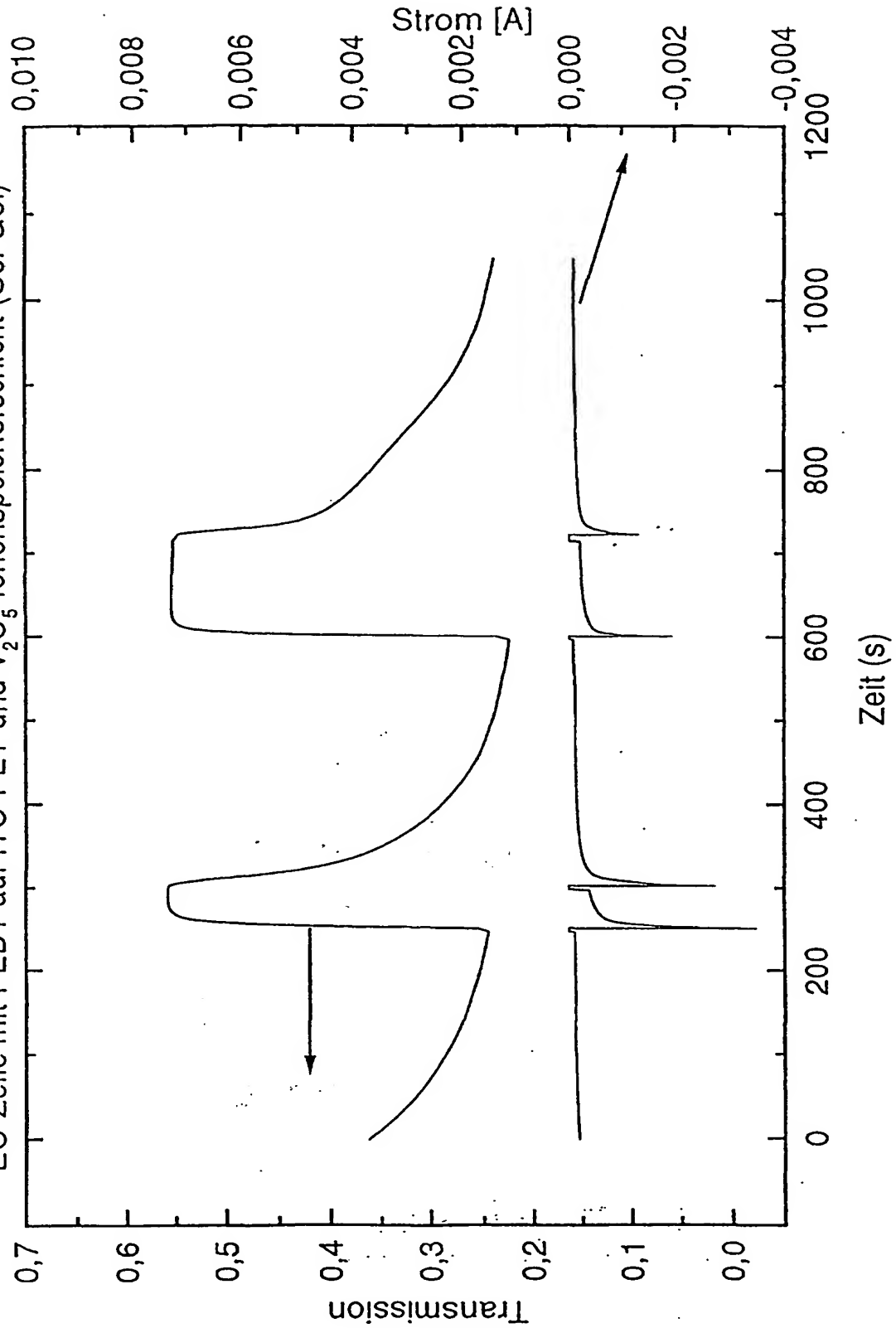
**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



Elektrochromes Schalten an einer elektrochromen Folie nach Anlegen einer Spannung von  $\pm 2\text{ V}$   
EC-Zelle mit PEDT auf ITO-PET und  $\text{V}_2\text{O}_5$ -Ionenspeicherschicht (Sol-Gel)



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**